

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 9 日
Date of Application:

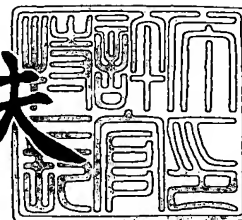
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 9 1 3 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 1 9 1 3 5]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 4 4 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP04141

【提出日】 平成14年 7月29日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 33/46
B01J 20/18

【発明の名称】 D D R 型ゼオライト膜の製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 中山 邦雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 吉田 学

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 富田 俊弘

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 一平

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-280972

【出願日】 平成13年 9月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 DDR型ゼオライト膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1-アダマンタンアミンとシリカとの含有割合（1-アダマンタンアミン／ SiO_2 ）がモル比率で 0.03～0.4、水と前記シリカとの含有割合（水／ SiO_2 ）がモル比率で 20～500、更にエチレンジアミンと前記 1-アダマンタンアミンとの含有割合（エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン）がモル比率で 5～32 である原料溶液と、種結晶となる DDR型ゼオライト粉末とを用いて、水熱合成することにより DDR型ゼオライト膜を形成することを特徴とする DDR型ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 2】 前記原料溶液の、前記 1-アダマンタンアミンと前記シリカとの含有割合（1-アダマンタンアミン／ SiO_2 ）がモル比率で 0.05～0.25、前記水と前記シリカとの含有割合（水／ SiO_2 ）がモル比率で 28～220、更に前記エチレンジアミンと前記 1-アダマンタンアミンとの含有割合（エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン）がモル比率で 8～24 である請求項 1 に記載の DDR型ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 3】 前記 1-アダマンタンアミンを前記エチレンジアミンに溶解して 1-アダマンタンアミン溶液を調製し、次いで、前記 1-アダマンタンアミン溶液と、前記シリカを含むシリカゾル溶液とを混合して前記原料溶液を調製する請求項 1 又は 2 に記載の DDR型ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 4】 130～200℃で水熱合成する請求項 1～3 のいずれか一項に記載の DDR型ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 5】 前記原料溶液に、前記 DDR型ゼオライト粉末を分散させる請求項 1～4 のいずれか一項に記載の DDR型ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 6】 多孔質基体上に前記 DDR型ゼオライト膜を形成する請求項 1～5 のいずれか一項に記載の DDR型ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 7】 多孔質基体上に、前記 DDR型ゼオライト粉末を付着させ、前記原料溶液と前記多孔質基体を接触させて、前記多孔質基体上に前記 DDR型ゼオライト膜を形成する請求項 1～4 のいずれか一項に記載の DDR型ゼオライト膜

の製造方法。

【請求項 8】 前記多孔質基体上に形成された前記 DDR 型ゼオライト膜の膜厚が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求項 6 又は 7 に記載の DDR 型ゼオライト膜の製造方法。

【請求項 9】 前記多孔質基体の形状が、板状、筒状、ハニカム形状、又は、複数の筒状管を一体化してなるモノリス形状のいずれかである請求項 6 ～ 8 のいずれか一項に記載の DDR 型ゼオライト膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、DDR 型ゼオライト膜の製造方法に係り、更に詳しくは、工業的にも好適に採用され得る膜厚を有する DDR 型ゼオライト膜を簡便に、かつ、短期間で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゼオライトは、触媒、触媒担体、吸着材等として利用されており、また、金属やセラミックスからなる多孔質基体上に成膜されたゼオライト積層複合体は、ゼオライトの分子篩作用を利用し、ガス分離膜や浸透気化膜に用いられるようになってきている。このような状況に伴い、種々の多孔質基体を用いたゼオライト複合体及びその製造方法が提案されている。

【0003】 ゼオライトは、その結晶構造により、LTA、MFI、MOR、AFI、FER、FAU、DDR といった数多くの種類が存在する。これらの中で DDR (Deca-Dodecasil-3R) は、主成分がシリカからなる結晶であり、その細孔は酸素 8 員環を含む多面体によって形成されているとともに、酸素 8 員環の細孔径は 4.4×3.6 オングストロームであることが知られている (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Atlas of zeolite structure types, Elsevier(1996) 参照)。

【0004】 このような構造上の特徴を有する DDR 型ゼオライトは、ゼオライトの中では比較的細孔径が小さいものであり、二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、エタン (C_2H_6) といった低分子ガスの分子篩膜として適用できる可能性を有する。

【0 0 0 5】 ところで、このようなDDR型ゼオライトの製造方法に関しては、従来、極めて提案が少ない状況にある。粉末合成に対しては数例の提案がされているが、特に、膜の合成については提案例がない状況にある。このように少ない提案の一つである粉末合成の具体的な関連技術としては、例えば、M. J. den Exter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, Studies in Surface Science and Catalysis vol.84, Ed. by J. Weitkamp et al., Elsevier (1994)1159-1166において、テトラメトキシシラン、1-アダマンタンアミン、エチレンジアミン等を原料として使用し、水熱合成によりDDR型ゼオライト粉末を製造する方法が開示されている。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前述のDDR型ゼオライト粉末を製造する方法によれば、160℃のオートクレーブを使用する水熱合成を25日間もの長期間に渡って実施する必要がある、また、原料溶液を常時攪拌しておかなければならない等、簡便な方法とはいえない。

【0 0 0 7】 更に、この製造方法によつては結晶サイズが5～25 μ m程度である粉末状のDDR型ゼオライトしか得ることができず、従って、例えば石油化学工業等の産業分野において、ガス分離プロセス等を構成するために十分な膜厚を有する緻密な分離膜等を製造することはできない。

【0 0 0 8】 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、工業的なガス分離プロセス等にも好適に採用され得る膜厚を有するDDR型ゼオライト膜を簡便に、かつ、短期間で製造する方法を提供することにある。

【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、1-アダマンタンアミンとシリカとの含有割合（1-アダマンタンアミン/SiO₂）がモル比率で0.03～0.4、水と前記シリカとの含有割合（水/SiO₂）がモル比率で20～500、更にエチレンジアミンと前記1-アダマンタンアミンとの含有割合（エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン）がモル比率で5～32である原料溶液と、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末とを用いて、水熱合成すること

によりDDR型ゼオライト膜を形成することを特徴とするDDR型ゼオライト膜の製造方法が提供される。

【0010】 本発明においては、原料溶液の、1-アダマンタンアミンとシリカとの含有割合（1-アダマンタンアミン／SiO₂）がモル比率で0.05～0.25、水とシリカとの含有割合（水／SiO₂）がモル比率で28～220、更にエチレンジアミンと1-アダマンタンアミンとの含有割合（エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン）がモル比率で8～24であることが好ましい。

【0011】 また、本発明においては、1-アダマンタンアミンをエチレンジアミンに溶解して1-アダマンタンアミン溶液を調製し、次いで、1-アダマンタンアミン溶液と、シリカを含むシリカゾル溶液とを混合して原料溶液調製することが好ましい。

【0012】 また、本発明においては、130～200℃で水熱合成することが好ましい。

【0013】 本発明においては、原料溶液に、DDR型ゼオライト粉末を分散させることが好ましく、多孔質基体上にDDR型ゼオライト膜を形成することが好ましい。

【0014】 また、本発明においては、多孔質基体上に、DDR型ゼオライト粉末を付着させ、原料溶液と多孔質基体を接触させて、多孔質基体上にDDR型ゼオライト膜を形成することが好ましい。

【0015】 なお、本発明においては、多孔質基体上に形成されたDDR型ゼオライト膜の膜厚が、0.1～50μmであることが好ましく、多孔質基体の形状が、板状、筒状、ハニカム形状、又は、複数の筒状管を一体化してなるモノリス形状のいずれかであることが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0017】 本発明は、DDR型ゼオライト膜の製造方法であり、1-アダマ

ンタンアミンとシリカとの含有割合（1-アダマンタンアミン／SiO₂）がモル比率で0.03～0.4、水とシリカとの含有割合（水／SiO₂）がモル比率で20～500、更にエチレンジアミンと前記1-アダマンタンアミンとの含有割合（エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン）がモル比率で5～32である原料溶液と、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末とを用いて、水熱合成することによりDDR型ゼオライト膜を形成することを特徴とするDDR型ゼオライト膜の製造方法である。以下、その詳細について説明する。なお、以降、1-アダマンタンアミンとシリカとの含有割合（モル比率）については「1-アダマンタンアミン／SiO₂比」と、水とシリカとの含有割合（モル比率）については「水／SiO₂比」と、エチレンジアミンと1-アダマンタンアミンとの含有割合（モル比率）については「エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン比」と記す。

【0018】 本発明では、DDR型ゼオライト膜を形成するための鑄型剤として1-アダマンタンアミンを用いる。まず、1-アダマンタンアミンとシリカゾル、水、エチレンジアミン、その他要すれば添加剤を使用して原料溶液を調製する。例えば、添加剤として微量のアルミン酸ナトリウムを使用すると、DDR型ゼオライト膜を構成するSiの一部をAlで置換することもできる。このように置換することにより、形成されるDDR型ゼオライト膜に分離機能に加えて触媒作用等を付加することも可能である。原料溶液の調製に際して、本発明では、1-アダマンタンアミン／SiO₂比、水／SiO₂比、及びエチレンジアミン／1-アダマンタンアミン比を厳密に調整する。

【0019】 1-アダマンタンアミン／SiO₂比を0.03未満とした場合には、鑄型剤の1-アダマンタンアミンが不足してDDR型ゼオライト膜を形成し難くなるために好ましくない。一方、0.4超とした場合には、DDR型ゼオライト膜を形成することは可能ではあるが、1-アダマンタンアミンが鑄型剤として作用するためには十分な添加量であるとともに、高価な1-アダマンタンアミンをこれ以上多量に添加することは製造コスト面において好ましくない。

【0020】 なお、製造コストを考慮しつつDDR型ゼオライト膜を形成するといった観点からは、1-アダマンタンアミン／SiO₂比を0.05～0.2

5とすることが好ましく、0.05～0.12とすることが更に好ましい。

【0021】 水/SiO₂比を20未満とした場合には、原料溶液のSiO₂濃度が高すぎるために緻密なDDR型ゼオライト膜を形成することが困難となるために好ましくなく、一方、500超とした場合には、原料溶液のSiO₂濃度が低すぎるためにDDR型ゼオライト膜を形成することができなくなるために好ましくない。なお、緻密なDDR型ゼオライト膜を形成するといった観点からは、水/SiO₂比を28～220とすることが好ましく、28～120とすることが更に好ましい。

【0022】 1-アダマンタンアミンは常温で固体の化合物であり、原料溶液の調製に際してはこれを完全に溶解して均一とすることが困難な場合もある。1-アダマンタンアミンが溶け残った状態の原料溶液を用いた場合には、均一な結晶サイズ、膜厚を有するDDR型ゼオライト膜を製造することが困難となる場合もある。従って、エチレンジアミンを添加して原料溶液を調製することにより、1-アダマンタンアミンを容易に溶解することが可能となり、均一な結晶サイズ、膜厚を有する緻密なDDR型ゼオライト膜を製造することができる。

【0023】 エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン比を5未満とした場合には、1-アダマンタンアミンを溶かし易くするための量としては不充分であり、32超とした場合には、反応に寄与しないエチレンジアミンが過剰となり製造コストがかかるために好ましくない。なお、1-アダマンタンアミンを容易に溶解し、かつ、均一な結晶サイズ、膜厚を有するDDR型ゼオライト膜を製造するといった観点からは、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン比を8～24とすることが好ましく、10～16とすることが更に好ましい。

【0024】 また、本発明においては、1-アダマンタンアミンを予めエチレンジアミンに溶解することにより1-アダマンタンアミン溶液を調製する。このように調製した1-アダマンタンアミン溶液と、シリカを含むシリカゾル溶液とを混合して調製した原料溶液を用いることが、より簡便かつ完全に1-アダマンタンアミンを溶解し、均一な結晶サイズ、膜厚を有する緻密なDDR型ゼオライト膜を製造することが可能となるために好ましい。なお、シリカゾル溶液は、微粉末状シリカを水に溶解すること、又は、アルコキシドを加水分解することによ

り調製することができるが、シリカゾル市販品のシリカ濃度を調整して用いることもできる。

【0025】 本発明では、DDR型ゼオライト膜の製造に際してDDR型ゼオライト粉末を使用するが、調製した原料溶液にDDR型ゼオライト粉末を分散することが好ましい。このDDR型ゼオライト粉末は種結晶となり得るものであり、これを核として結晶が成長する。このため、DDR型ゼオライト膜の形成が速められ、また、緻密化が容易となる。原料溶液にDDR型ゼオライト粉末を分散させる方法としては、一般的な攪拌方法を採用すればよいが、超音波処理等の方法を採用してもよく、均一に分散させることにより、より緻密で均一な膜厚のDDR型ゼオライト膜を形成することができる。

【0026】 種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を分散させた原料溶液を適当な容器、例えば耐圧容器等に、膜を形成するための適当な支持材とともに入れて水熱合成することにより、DDR型ゼオライト膜を製造することが可能である。

【0027】 本発明においては、水熱合成に際しての温度条件を130～200℃とすることが好ましく、140～180℃とすることが更に好ましく、150～160℃とすることが特に好ましい。130℃未満で水熱合成を行った場合には、DDR型ゼオライト膜を形成することができ難いために好ましくなく、一方、200℃超で水熱合成を行った場合には、異相のDOH相が形成されてしまうために好ましくない。

【0028】 また、水熱合成に際しての処理時間は、1～10日間であればよい。従って、本発明によれば、従来のDDR型ゼオライトの製造方法と比較しても極めて短時間で、また、自立膜として十分な膜厚を有するDDR型ゼオライト膜を製造することができる。なお、形成されるDDR型ゼオライト膜の膜厚は0.1～50 μm であればよく、更には1～25 μm であることが好ましい。

【0029】 また、本発明においては、水熱合成に際してDDR型ゼオライト膜が形成される支持材として多孔質基体を使用することにより、この多孔質基体上にDDR型ゼオライト膜を形成することも可能である。多孔質基体は、三次元的に連続した多数の細孔を有するものであり、このため気体の透過性を有する。

DDR型ゼオライト膜を形成する側における多孔質基体の細孔径は、 $0.003 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。細孔径が $0.003 \mu\text{m}$ 以下では気体が透過する時の抵抗が大きくなり過ぎ、また、 $10 \mu\text{m}$ を超えるとDDR型ゼオライト膜に欠陥が生じ易くなるためである。なお、本発明においては、アルミナ、ジルコニア、若しくはムライト等を始めとするセラミックス、又はガラス、ゼオライト、粘土、金属、若しくは炭素等を原材料とする多孔質基体を好適に用いることができる。細孔径と強度の面から、アルミナ質の多孔質基体が好ましい。更に、多孔質基体の形状としては、板状、筒状、ハニカム形状、又は、複数の筒状管を一体化してなるモノリス形状等を好適例として挙げることができる。なお、本発明にいう「モノリス形状」とは、複数の筒状管を配置し一体化してなるものであって、軸方向に複数の連通孔を有し、その断面が例えば蓮根状になっているものをいう。

【0030】 一方、本発明においては、原料溶液に、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を分散させることに代えて、予め多孔質基体上にDDR型ゼオライト粉末を付着させておき、このDDR型ゼオライト粉末を付着させた多孔質基体と原料溶液を接触させ、多孔質基体上にDDR型ゼオライト膜を形成することも、均一な膜厚を有する緻密なDDR型ゼオライト膜を形成することができるために好ましい。

【0031】 ここで、「多孔質基体上にDDR型ゼオライト粉末を付着させる」とは、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を多孔質基体のDDR型ゼオライト膜が形成されるべき表面上に接して配されている状態とすることであり、強固に接着されている必要はない。更に、「多孔質基体と原料溶液を接触させる」とは、種結晶となるDDRゼオライト粉末が配されている多孔質基体の表面と、原料溶液とを接触させることをいう。従って、DDRゼオライト粉末と原料溶液が実質的に接触することとなる。また、DDR型ゼオライト粉末を多孔質基体上に付着させるためには、例えば、DDR型ゼオライト粉末を水に分散させ、適当な濃度の分散液を調製し、この適当な量を多孔質基体のDDR型ゼオライト膜が形成されるべき面に塗布すればよい。塗布方法としては、滴下法、ディップ法、スピンコート法、印刷法等を目的に応じて選択できる。

【0032】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】

(DDR型ゼオライト粉末(種結晶)の製造)

M. J. den Exter, J. C. Jansen, H. van Bekkum, Studies in Surface Science and Catalysis vol.84, Ed. by J. Weitkamp et al., Elsevier(1994)1159-1166に記載のDDR型ゼオライトを製造する方法に従って、粒径が約 $100\mu\text{m}$ であるDDR型ゼオライト粉末を製造した。これを $5\mu\text{m}$ 以下の微粉末に粉碎し種結晶として使用した。

【0034】

(実施例1)

フッ素樹脂製の 100ml 広口瓶に 1.80g のエチレンジアミン(和光純薬工業(株)製)を入れた後、 0.57g の1-アダマンタンアミン(片山化学工業(株)製)を加え、1-アダマンタンアミンの沈殿が残らないように溶解した。別のビーカーに 73.45g の水を入れ、 3.0g の30質量%シリカゾル(スノーテックスS、日産化学(株)製)を加えて軽く攪拌した後、これをエチレンジアミンと1-アダマンタンアミンを混ぜておいた広口瓶に加えて強く振り混ぜ、原料溶液を調製した。このとき、1-アダマンタンアミン/ SiO_2 比は 0.25 、水/ SiO_2 比は 280 、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン比は 8 であった。

【0035】 原料溶液を入れた広口瓶をシェーカーにセットし、 500rpm で更に1時間振り混ぜた。次いで、前述のDDR型ゼオライト粉末の 0.1mg を種結晶として添加し、 65°C に保ちながら5分間に渡って超音波処理することにより分散させた。その後、DDR型ゼオライト粉末を分散させた原料溶液を、内容積 100ml のフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器に移し、成膜用の支持台となる直径 35mm ϕ \times 厚さ 10mm のフッ素樹脂製の円盤を容器の底に沈め、 160°C で5日間、加熱処理(水熱合成)を行った。加熱処理後、フッ素樹脂製の円盤を取り出したところ、この円盤上に自立膜が形成されていた。この膜を円盤から剥離し、水洗

、乾燥した後、大気中、電気炉で $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で 800°C まで昇温して4時間保持後、 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で室温まで冷却した。

【0036】 次に、得られた膜の結晶相をX線回折で調べることにより結晶相の評価を行ったところ、DDR型ゼオライトの回折ピークのみが検出された。また、これを電子顕微鏡で観察したところ、厚さが $75\mu\text{m}$ 、多結晶からなる膜であることが判明し、DDR型ゼオライトの自立膜であることを確認できた。

【0037】 なお、X線回折における「DDR型ゼオライトの回折ピーク」とは、International Center for Diffraction Data (ICDD) 「Powder Diffraction File」に示される Deca-Dodecasil 3R に対応する No. 38-651、又は 41-571 に記載される回折ピークである。また、ゼオライトの結晶相は、X線回折において、 $20\sim 30^{\circ}$ ($\text{CuK}\alpha$) の領域にかけてブロードなハローのみで明確なピークを確認できない場合を非晶質、僅かでもDDR型ゼオライトのピークが認められた場合を結晶化途上、また、DDR型ゼオライトを示すピークが明瞭に認められ、ハローがない場合を完全結晶として評価した。

【0038】

(実施例2～12、比較例1～3)

原料溶液の組成比、熱処理条件を変えること以外は、実施例1と同様の操作を行い、DDR型ゼオライト膜の形成を試みた。得られた膜の評価は、実施例1の場合と同じくX線回折により行い、膜厚は電子顕微鏡での観察により測定した。原料溶液の組成比(1-アダマンタンアミン/ SiO_2 比、水/ SiO_2 比、及び、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン比)、熱処理条件(温度、時間)、及び形成されたDDR型ゼオライト膜の膜厚を表1に示す。

【0039】

(比較例4)

種結晶であるDDR型ゼオライト粉末を用いないこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、DDR型ゼオライト膜の形成を試みた。その結果、DDR型ゼオライト粉末が生成したが、DDR型ゼオライト膜は形成されなかった(表1)。なお、表1においては、種結晶(DDR型ゼオライト粉末)を用いた場合を「有

」、種結晶を用いなかった場合を「無」と表記した。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

	1-アダマンタン アミン/SiO ₂ 比 (モル比率)	水/SiO ₂ 比 (モル比率)	エチレンジアミン/1- アダマンタンアミン比 (モル比率)	種結晶	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (日)	DDR型ゼオライト膜 の膜厚 (μ m)
実施例 1	0.25	280	8	有	160	5	75
実施例 2	0.1	50	8	有	160	5	110
実施例 3	0.1	500	8	有	160	5	80
実施例 4	0.4	500	8	有	160	5	100
実施例 5	0.4	50	8	有	160	5	90
実施例 6	0.05	70	8	有	160	10	120
実施例 7	0.12	140	10	有	160	5	80
実施例 8	0.12	280	10	有	200	1	50
実施例 9	0.12	280	5	有	200	1	40
実施例 10	0.25	280	8	有	150	5	60
実施例 11	0.25	200	8	有	180	2	70
実施例 12	0.35	200	8	有	130	10	50
比較例 1	0.25	200	8	有	100	10	膜形成せず
比較例 2	0.12	280	8	有	220	5	DOH相生成
比較例 3	0.12	300	3	有	160	5	膜形成せず
比較例 4	0.25	280	8	無	160	5	膜形成せず

【0041】

(実施例 13)

1. 50 g のエチレンジアミン、0.47 g の 1-アダマンタンアミン、2. 50 g の 30 質量% シリカゾル、48.70 g の水を用いること以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、原料溶液を調製した。このとき、1-アダマンタンアミン/SiO₂比は0.25、水/SiO₂比は220、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン比は8であった。

【0042】 多孔質基体として、平均細孔径が0.6 μmであるアルミナ多孔体（日本碍子(株)製）を、直径15 mm φ×厚さ1.5 mmの円盤状に加工した多孔質基体を用意した。この多孔質基体に、前述のDDR型ゼオライト粉末の製造方法により得られたDDR型ゼオライト粉末を種結晶とし、これを水に加えて濃度が1 mg/mlの分散液を調製し、これを多孔質基体の片面に一滴塗布した。この多孔質基体を、内容積100 mlのフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器内に垂直に立て、原料溶液に水没させた状態とした。この耐圧容器を内温150℃に調整した振とう装置付き乾燥機に入れ、耐圧容器を毎分90回振とうした状態で5日間、加熱処理（水熱合成）を行った。加熱処理後、多孔質基体を取り出したところ、この多孔質基体上に膜が形成されていた。この多孔質基体を水洗、乾燥した後、大気中、電気炉で800℃まで0.1℃/minの速度で昇温して4時間保持後、1℃/minの速度で室温まで冷却した。

【0043】 次に、得られた多孔質基体上の膜の結晶相をX線回折で調べることにより結晶相の評価を行ったところ、DDR型ゼオライトと多孔質基体の回折ピークが検出され、DDR型ゼオライト膜であることが分かった。また、これを電子顕微鏡で観察したところ、厚さが10 μmの緻密な膜が多孔質基体上に形成されていることが判明し、DDR型ゼオライト膜を多孔質基体上に形成可能であることを確認できた。なお、図1、2は実施例13において作製したDDR型ゼオライト膜の結晶構造を示す電子顕微鏡写真であり、図1は膜の断面、図2は膜の表面における結晶構造を示す。

【0044】

(実施例 14～26)

原料溶液の組成比、熱処理条件を変えること以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、多孔質基体上への D D R 型ゼオライト膜の形成を試みた。形成された膜の評価は、実施例 1 3 の場合と同じく X 線回折により行い、膜厚は電子顕微鏡での観察により測定した。原料溶液の組成比（1-アダマンタンアミン／S i O₂ 比、水／S i O₂ 比、及び、エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン比）、熱処理条件（温度、時間）、及び形成された D D R 型ゼオライト膜の膜厚を表 2 に示す。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

	1-アダマンタン アミン/SiO ₂ 比 (モル比率)	水/SiO ₂ 比 (モル比率)	エチレンジアミン/1- アダマンタンアミン比 (モル比率)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (日)	DDR型ゼオライト膜 の膜厚 (μ m)
実施例 1 3	0.25	220	8	150	5	10
実施例 1 4	0.25	160	8	160	10	33
実施例 1 5	0.4	220	5	160	5	25
実施例 1 6	0.12	100	5	150	5	14
実施例 1 7	0.31	280	8	150	5	11
実施例 1 8	0.2	220	8	150	5	8
実施例 1 9	0.25	340	10	150	5	12
実施例 2 0	0.4	50	10	150	10	50
実施例 2 1	0.25	280	8	150	10	20
実施例 2 2	0.15	200	8	160	10	18
実施例 2 3	0.12	50	8	160	5	22
実施例 2 4	0.05	50	8	160	5	21
実施例 2 5	0.05	500	5	180	5	18
実施例 2 6	25	340	8	180	10	45

【0046】

(実施例 27)

耐圧容器の振とうを行わないこと以外は、実施例 13 と同様の操作を行い、多孔質基体上への DDR 型ゼオライト膜の形成を試みた。その結果、膜厚が $5\ \mu\text{m}$ の DDR 型ゼオライト膜が多孔質基体上に形成されていることが判明した。

【0047】

(実施例 28)

DDR 型ゼオライト粉末を含む分散液を多孔質基体の片面に塗布せず、実施例 1 の場合と同様の操作により原料溶液に種結晶を分散させて用いること以外は、実施例 13 と同様の操作を行い、多孔質基体上への DDR 型ゼオライト膜の形成を試みた。その結果、膜厚が $8\ \mu\text{m}$ の DDR 型ゼオライト膜が多孔質基体上に形成されていることが判明した。

【0048】

(実施例 29 ~ 36)

表 3 に示す組成比 (1-アダマンタンアミン/ SiO_2 比、水/ SiO_2 比、エチレンジアミン/1-アダマンタンアミン比) となるように各原料を混合して原料溶液を調製した。また、多孔質基体として、平均細孔径が $0.6\ \mu\text{m}$ であるアルミナ多孔体 (日本碍子(株)製) を、円筒状に加工したもの (外径 $17\text{mm}\ \phi$ ・内径 $12\text{mm}\ \phi$ × 長さ 40mm) を用意した。また、前述の DDR 型ゼオライト粉末の製造方法により得られた DDR 型ゼオライト粉末を種結晶とし、これを水に加えて濃度が 1mg/ml の分散液を調製し、この分散液に多孔質基体をディッピングした後、 80°C で乾燥して、多孔質基体の表面に DDR 型ゼオライト粉末を付着させた。

【0049】 この多孔質基体を、内容積 100ml のフッ素樹脂製内筒付きステンレス製耐圧容器内に垂直に立てて原料溶液に水没させた状態とし、原料溶液を多孔質基体の細孔内に含浸させるための減圧脱泡処理を行った。次いで、表 3 に示す熱処理条件で水熱合成を実施して、多孔質基体上に DDR 型ゼオライト膜を形成した。形成された膜の評価は、実施例 13 の場合と同じく X 線回折により行い、膜厚は電子顕微鏡での観察により測定した。原料溶液の組成比、熱処理条

件（温度、時間）、及び形成されたDDR型ゼオライト膜の膜厚を表3に示す。

【0050】

【表 3】

	1-アダマンタン アミン/SiO ₂ 比 (モル比率)	水/SiO ₂ 比 (モル比率)	エチレンジアミン/1- アダマンタンアミン比 (モル比率)	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (日)	DDR型ゼオライト膜 の膜厚 (μm)
実施例 29	0.12	56	16	160	2	7
実施例 30	0.06	28	16	160	2	10
実施例 31	0.25	112	24	160	2	3
実施例 32	0.12	56	16	140	5	8
実施例 33	0.1	56	16	170	5	16
実施例 34	0.04	25	28	160	3	9
実施例 35	0.25	112	32	160	5	10
実施例 36	0.03	20	16	155	2	7

【0 0 5 1】

(ガス透過試験①)

実施例 1 で作製した D D R 型ゼオライト膜を用いてガス透過試験を行った。図 3 は、ガス透過試験に使用するガス透過試験装置の構成を説明する模式図であり、ジルコニア製の測定管 1 (内径 1 5 m m ϕ) の先端部に、形状加工した D D R 型ゼオライト膜 2 を取り付け、これを管状炉 3 の炉芯管 4 (内径 2 5 m m ϕ) に入れ、測定管 1 の内側に内径 6 m m ϕ の石英管 5 を D D R 型ゼオライト膜 2 の近傍まで通して三重管構造とした状態を示している。測定管 1 の外側 (炉芯管 4 の内側) には、室温にて窒素ガス (5 0 m l / m i n) でバブリングさせ、オルト、パラ、メタの各異性体を等モル混合したキシレンを試験ガスとして導入し、測定管 1 の内側の石英管 5 には D D R 型ゼオライト膜 2 を透過したガスを回収するための窒素ガス (スイープガス、5 0 m l / m i n) を流した。この状態で管状炉 3 を試験温度 (1 0 0 $^{\circ}$ C) に昇温し、1 時間以上放置して定常状態とした。D D R 型ゼオライト膜 2 を透過したガスを含む回収ガスを分取し、ガスクロマトグラフにて分析を行い、キシレンガスの透過率 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) を評価した。

【0 0 5 2】 また、キシレン以外に、メタン (CH_4) 及び二酸化炭素 (CO_2) を用いて透過試験を行った。これらの試験ガスは常温で気体であるため、炉芯管 4 のガス導入口 1 3 へ直接導入した。試験結果を表 4、図 4 に示す。

【0 0 5 3】

【表 4】

試験ガス	透過率 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
キシレン	2
CH_4	10
CO_2	226

【0 0 5 4】

(混合ガス透過試験)

実施例 1 で作製した DDR 型ゼオライト膜について、図 3 に示すガス透過試験装置 10 を使用し、前述の「ガス透過試験①」と同様の操作により、メタン (CH_4)、エチルメルカプタン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)、ジメチルサルファイド ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$)、ターシャリーブチルメルカプタン ($(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$) の 4 種類の混合ガス (主成分はメタンで、他の成分は 1000 ppm の混合ガス) の透過試験を行った。なお、試験温度は 200℃ とした。試験結果を表 5、図 5 に示す。

【0055】

【表 5】

試験ガス	透過ガス	透過率 ($\text{nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
$\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}/(\text{CH}_3)_2\text{S}/$ $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$ 混合ガス	CH_4	5.2
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	7.3
	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	1.4
	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$	1.1

【0056】

(ガス透過試験②)

実施例 29 で作製した DDR 型ゼオライト膜について、前述の「ガス透過試験①」の場合と同様に、図 3 に示すガス透過試験装置を使用してガス透過試験を行った。アルミナ製の測定管 1 (外径 17 mm ϕ 、内径 13 mm ϕ) の先端部に、一方の開口端部をアルミナ板で塞いだ円筒形状の DDR 型ゼオライト膜 2 を取り付けた。これを管状炉 3 の炉芯管 4 (内径 25 mm ϕ) に入れ、測定管 1 の内側に外径 6 mm ϕ 内径 4 mm ϕ の石英管 5 を DDR 型ゼオライト膜 2 の内部まで通して三重管構造とした。測定管 1 の外側 (炉芯管 4 の内側) には、メタンと二酸化炭素を等モル混合した試験ガス (100 ml/min) をガス導入口 13 から導入し、測定管 1 の内側の石英管 5 には DDR 型ゼオライト膜 2 を透過したガスを回収するためのヘリウムガス (スイープガス、200 ml/min) を流した。この状態で管状炉 3 を試験温度 (100℃) に昇温し、1 時間以上放置して定常状態とした。DDR 型ゼオライト膜 2 を透過したガスを含む回収ガスを分取し、ガスクロマトグラフにて分析を行い、メタンと二酸化炭素の透過率 (nmol

$\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$) を評価するとともに、分離係数 (二酸化炭素／メタン) を求めた。この結果、二酸化炭素／メタンの分離係数は 90 であった。

【0057】

(考察)

表 1～3 に示す結果から明らかな通り、原料溶液の組成を、1-アダマンタンアミン／ SiO_2 比に関しては 0.03～0.4 の範囲内、エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン比に関しては 5～32 の範囲内に調整すると、自立膜として十分な厚みを有する DDR 型ゼオライト膜を製造することが可能であると判明した。なお、水／ SiO_2 比に関しても 20～500 の範囲内とすれば、DDR 型ゼオライト膜を製造することができる。また、多孔質基体上に DDR 型ゼオライト膜を形成できることも分かった。

【0058】 水熱合成に際しての熱処理の条件に関しても、温度については 130～200℃、時間については 10 日以内という短期間で、十分な膜厚を有する DDR 型ゼオライト膜を製造することができる。

【0059】 また、表 3 に示す結果から明らかな通り、多孔質基体の形状を円筒状とした場合であっても、この表面上に DDR 型ゼオライト膜を形成することができることが分かる。更に、この DDR 型ゼオライト膜は、二酸化炭素／メタン混合ガスについて優れた分離能 (二酸化炭素／メタンの分離係数＝90) を示すものであることが判明した。

【0060】 また、表 4 と図 4 に示す結果から明らかな通り、キシレンは DDR 型ゼオライト膜をほとんど透過しなかったが、二酸化炭素及びメタンは透過し、二酸化炭素はメタンの約 20 倍の透過率を示すことが判明した。これは、DDR 型ゼオライト膜の細孔径と、試験ガスの分子径とに依存すると考えられる。

【0061】 更に、表 5 と図 5 に示す結果から明らかな通り、混合ガスを構成するガスの内、比較的分子径の小さいメタン、エチルメルカプタンに比して、比較的分子径の大きいジメチルサルファイド、ターシャリーブチルメルカプタンの透過率が小さいことが判明した。即ち、得られた DDR 型ゼオライト膜は、ジメチルサルファイドやターシャリーブチルメルカプタンと、メタンとの分離能が優れるため、例えばジメチルサルファイドとメタンとの混合ガス、又はターシャリ

ーブチルメルカプタンとメタンとの混合ガス等の分離に用いることが可能であると考えられる。

【0062】 従って、上記ガス透過試験及び混合ガス透過試験の結果から、本発明の製造方法により製造したDDR型ゼオライト膜の分子篩作用、及びその有用性を確認することができた。

【0063】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明のDDR型ゼオライト膜の製造方法によれば、鑄型剤である1-アダマンタンアミンを始めとする各原料を所定の組成比率とした原料溶液、及び、種結晶となるDDR型ゼオライト粉末を用いて水熱合成するため、工業的なガス分離プロセス等にも好適に採用され得る膜厚を有するDDR型ゼオライト膜を簡便に、かつ、短期間で製造することが可能である。なお、本発明の製造方法により得られたDDR型ゼオライト膜は、例えば、石油化学工業において触媒等と組み合わせることにより、種々の物質分離に用いられる分離膜やメンブレンリアクターとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例13において作製したDDR型ゼオライト膜の断面の電子顕微鏡写真である。

【図2】 実施例13において作製したDDR型ゼオライト膜の表面の電子顕微鏡写真である。

【図3】 ガス透過試験①、②に使用するガス透過試験装置の構成を説明する模式図である。

【図4】 ガス透過試験①における透過ガスの透過率を示す棒グラフである。

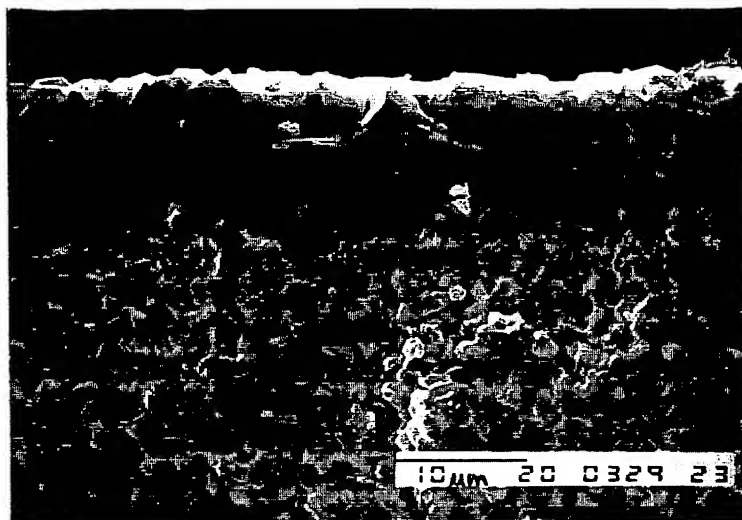
【図5】 混合ガス透過試験における透過ガスの透過率を示す棒グラフである。

【符号の説明】

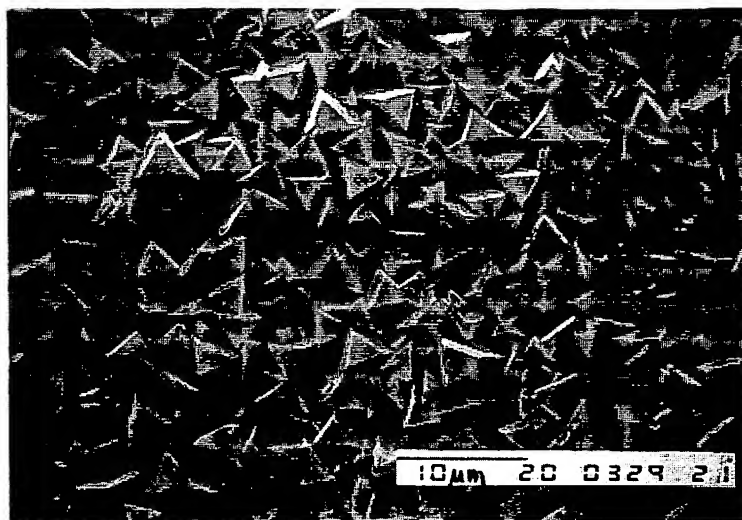
1…測定管、2…DDR型ゼオライト膜、3…管状炉、4…炉芯管、5…石英管、6…キシレン、10…ガス透過試験装置、11…バブラー、12…バルブ、13…ガス導入口。

【書類名】 図面

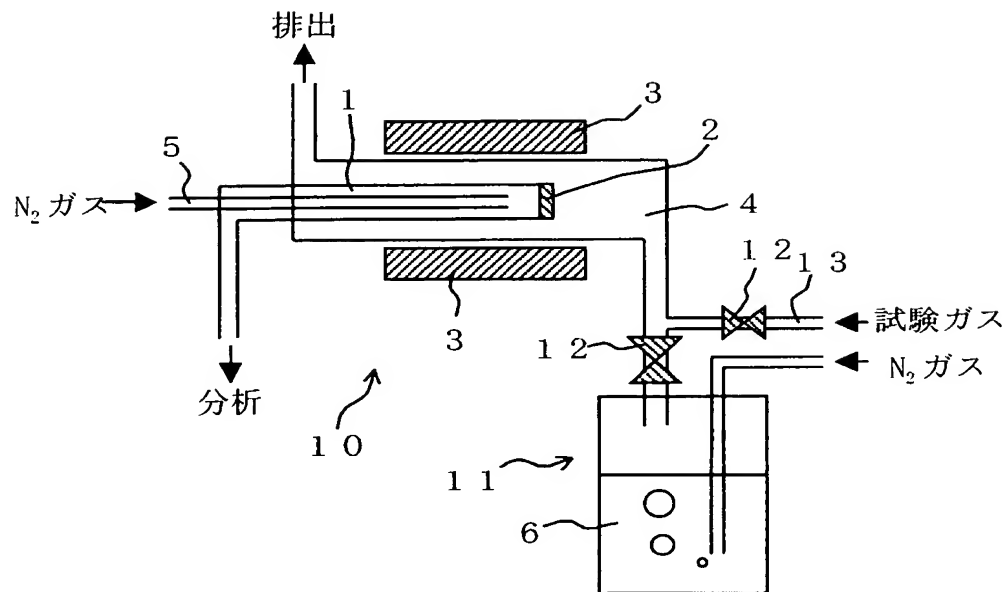
【図 1】



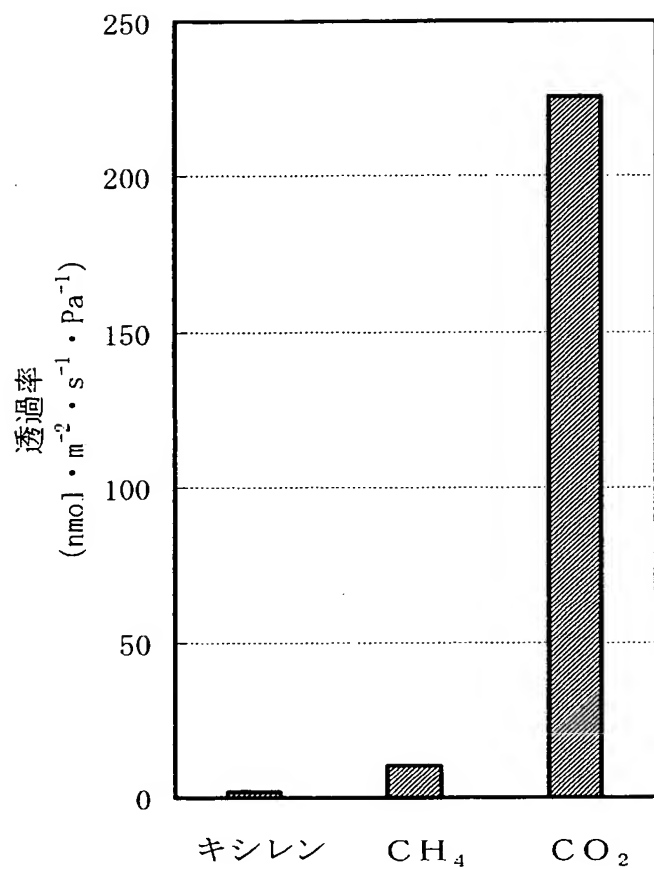
【図 2】



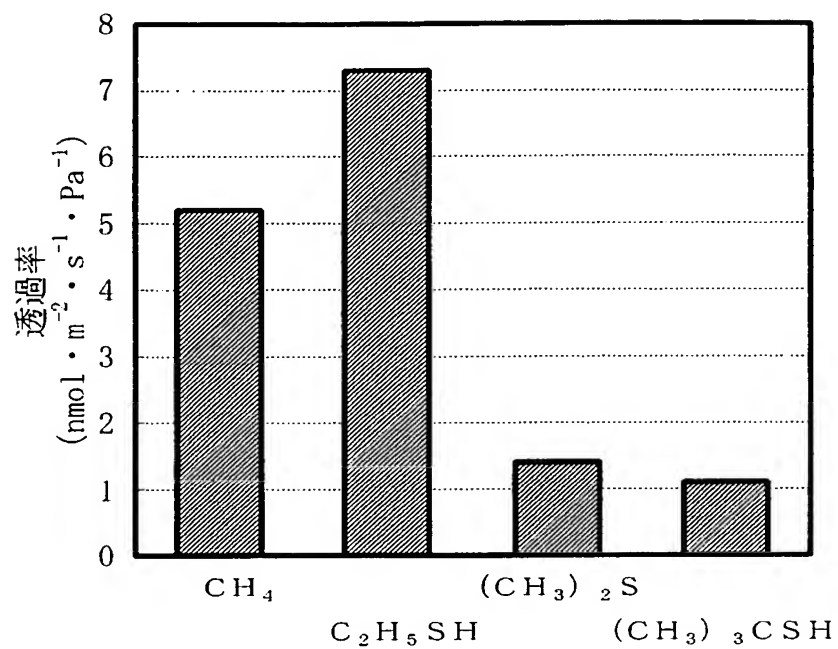
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 工業的なガス分離プロセス等にも好適に採用され得る膜厚を有する D D R 型ゼオライト膜を簡便に、かつ、短期間で製造する方法を提供する。

【解決手段】 1-アダマンタンアミンとシリカとの含有割合（1-アダマンタンアミン／ SiO_2 ）がモル比率で 0.03～0.4、水とシリカとの含有割合（水／ SiO_2 ）がモル比率で 20～500、更にエチレンジアミンと 1-アダマンタンアミンとの含有割合（エチレンジアミン／1-アダマンタンアミン）がモル比率で 5～32 である原料溶液と、種結晶となる D D R 型ゼオライト粉末とを用いて、水熱合成することにより D D R 型ゼオライト膜を形成する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 1 9 1 3 5
受付番号	5 0 2 0 1 1 1 0 7 4 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 8 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100088616

【住所又は居所】 東京都台東区浅草橋 3 丁目 2 0 番 1 8 号 第 8 菊
星タワービル 3 階 渡邊一平国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 一平

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 1 9 1 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 0 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号

氏 名

日本碍子株式会社